

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-255837

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 09-076503

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1997

(72)Inventor : KIDA YOSHINORI
SHOJI YOSHIHIRO
FUJIMOTO MASAHISA
NOMA TOSHIYUKI
NISHIO KOJI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery which is excellent in both a charging-discharging cycle characteristic and a high rate discharging characteristic by adding an aluminum compound to nonaqueous electrolyte, or covering the surface of a carbon material particle of a negative electrode with it. SOLUTION: A lithium secondary battery is constituted by using a positive electrode using LiCoO_2 or the like as an active material, a negative electrode using a carbon material as a lithium ion storage material and nonaqueous electrolyte by dissolving lithium salt in an ethylene carbonate or the like. In that case, an aluminum compound is preferably added by 0.001 to 0.1 mole/l to the nonaqueous electrolyte. Or a particle surface of the carbon material is covered with a coating film having a thickness of about 1 to 500 \AA ; of an aluminum compound. AlI_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlF_3 , $\text{Al}(\text{PEt})_3$, $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{BF}_4)_3$, $\text{Al}(\text{N}(\text{CF}_3 \text{ SO}_2)_2)_3$ or the like are preferable as both aluminum compounds. Therefore, the carbon material is protected by a coating film formed at charging time or the coating film, and the degradation is prevented.

特開平10-255837

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-76503

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月11日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号

(72) 発明者 喜田 佳典

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

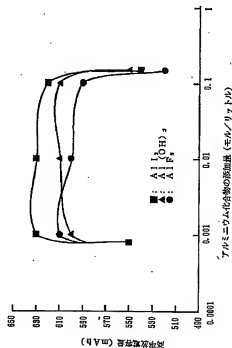
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【解決手段】 非水電解液にアルミニウム化合物を添加するか、或いは、負極の炭素材料の粒子表面をアルミニウム化合物からなる皮膜で被覆する。

【効果】 充放電サイクル特性及び高率放電特性が良い。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、炭素材料をリチウムイオン吸蔵材とする負極と、非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記非水電解液にアルミニウム化合物が添加されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記アルミニウム化合物が、 AlI_3 、 $Al(OH)_3$ 、 AlF_3 、 $Al(PF_6)_3$ 、 $Al(ClO_4)_3$ 、 $Al(BF_4)_3$ 、及び $Al(N(CF_3SO_2)_2)_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記非水電解液に、前記アルミニウム化合物が0.001~0.1モル/リットル添加されている請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】正極と、炭素材料をリチウムイオン吸蔵材とする負極と、非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記炭素材料の粒子表面がアルミニウム化合物からなる皮膜で被覆されていることを特徴するリチウム二次電池。

【請求項5】前記アルミニウム化合物が、 AlI_3 、 $Al(OH)_3$ 、 AlF_3 、 $Al(PF_6)_3$ 、 $Al(ClO_4)_3$ 、 $Al(BF_4)_3$ 、及び $Al(N(CF_3SO_2)_2)_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項4記載のリチウム二次電池。

【請求項6】前記アルミニウム化合物からなる皮膜の厚みが、1~500Åである請求項4又は5記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明はリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、非水電解液を使用するリチウム二次電池が、エネルギー密度が高く、しかも、アルカリ二次電池と異なり、水の分解電圧を考慮する必要がないために、正極活物質を適宜選定することにより高電圧設計が可能であるなどの理由から、注目されている。

【0003】ところで、リチウム二次電池の負極材料としては、コークス、黒鉛等の炭素材料が、金属リチウムと異なり、樹枝状の電析リチウムの成長に因る内部短絡の虞がないことから、汎用されている。

【0004】しかしながら、炭素材料は非水電解液と反応して劣化するため、炭素材料を負極に使用したリチウム二次電池は、充放電サイクル特性がそれほど良くない。

【0005】炭素材料を負極に使用したリチウム二次電池の充放電サイクル特性を改善すべく、負極をフッ化リチウムからなる皮膜で被覆することが提案されている（特開平7-302617号公報参照）。

【0006】しかしながら、本発明者らが検討した結

果、この従来電池には、フッ化リチウムのリチウムイオン伝導性があまり良くないために、高率放電特性（負荷特性）に問題があることが分かった。

【0007】したがって、本発明は、充放電サイクル特性及び高率放電特性がともに良いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明に係るリチウム二次電池（以下、「電池A」と称する）は、正極と、炭素材料をリチウムイオン吸蔵材とする負極と、非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記非水電解液にアルミニウム化合物が添加されていることを特徴とする。

【0009】また、請求項4記載の発明に係るリチウム二次電池（以下、「電池B」と称する）は、正極と、炭素材料をリチウムイオン吸蔵材とする負極と、非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記炭素材料の粒子表面がアルミニウム化合物からなる皮膜で被覆されていることを特徴する。なお、この明細書では、電池A及び電池Bを、本発明電池と総称することがある。

【0010】非水電解液にアルミニウム化合物を添加した電池Aにおいては、充電時に、負極の表面にアルミニウムを含有する皮膜（Li-A1合金皮膜など）が形成される。一方、電池Bでは、炭素材料の粒子表面にアルミニウム化合物からなる皮膜が形成されている。これらの皮膜により、非水電解液との反応による炭素材料の劣化が抑制される。したがって、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。また、これらの皮膜はいずれも、フッ化リチウム皮膜や炭酸リチウム皮膜に比べて、リチウムイオン伝導性が良い。これは、フッ化リチウム皮膜や炭酸リチウム皮膜は緻密であるためリチウムイオンの放出が円滑に行われにくいのに対して、電池Aにおけるアルミニウムを含有する皮膜及び電池Bにおけるアルミニウム化合物からなる皮膜は空隙が大きいため、リチウムイオンの放出が円滑に行われると考えられる。したがって、本発明電池は、高率放電特性にも優れる。

【0011】非水電解液への添加剤又は負極の被覆材として使用するアルミニウム化合物の具体例としては、 AlI_3 、 $Al(OH)_3$ 、 AlF_3 、 $Al(PF_6)_3$ 、 $Al(ClO_4)_3$ 、 $Al(BF_4)_3$ 、及び $Al(N(CF_3SO_2)_2)_3$ が挙げられる。これらのアルミニウム化合物は、一種単独を用いてもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0012】電池Aにおける非水電解液へのアルミニウム化合物の好適な添加量は0.001~0.1モル/リットルである。また、電池Bにおけるアルミニウム化合物からなる皮膜の好適な厚みは、1~500Åである。アルミニウム化合物の添加量又は被覆量が過少な場合は放電時に皮膜が剥離するおそれがある。一方、アルミニ

ウム化合物の添加量又は被覆量が過多な場合は粘度上昇に因り非水電解液のイオン導電性が低下して放電容量が減少したり、皮膚の厚みが厚くなりすぎてリチウムイオン伝導性が低下したりする。

【0013】本発明電池における炭素材料としては、黒鉛、コークス及び有機物炭成体が例示される。また、非水電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、スルホラン、アープチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン及びこれらの混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 等のリチウム塩を0.5〜1.5モル/リットル溶かしたものが例示される。

【0014】本発明は、非水電解液にアルミニウム化合物を添加することにより、或いは、炭素材料をアルミニウム化合物で被覆することにより、炭素材料をリチウムイオン吸蔵材とするリチウム二次電池の負極の充放電サイクル特性及び高率放電特性を、改善したものである。よって、正極活物質、セパレータなどの電池を構成する他の部材については、従来公知の材料を特に制限なく使用することができる。正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 が、またセパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレンなどからなる微多孔性のシート及び不織布が、それぞれ例示される。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なのである。

【0016】(実施例1〜35)

【正極の作製】正極活物質としての LiCoO_2 80重量部と、導電剤としての人造黒鉛10重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、これにN-メチル-2-ピロリドンを加えて混練してスラリーを調製し、このスラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に、ドクターブレード法により塗布し、150°Cで2時間真空乾燥して、正極を作製した。

【0017】【負極の作製】天然黒鉛(格子面00

2)面の面間隔3.35Å; c軸方向の結晶子の大きき1000Åより大)90重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、これにN-メチル-2-ピロリドンを加えて混練してスラリーを調製し、このスラリーを負極集電体としての銅箔の両面に、ドクターブレード法により塗布し、150°Cで2時間真空乾燥して、負極を作製した。

【0018】【非水電解液の調製】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル、 AlI_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlF_3 、 $\text{Al}(\text{PF}_6)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_1\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{BF}_4)_3$ 又は $\text{Al}(\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)_3$ を、0.0008モル/リットル、0.001モル/リットル、0.01モル/リットル、0.1モル/リットル又は0.15モル/リットル溶かして35種の非水電解液を調製した。

【0019】【電池の作製】上記の正極、負極及び各非水電解液を用いて、AAサイズのリチウム二次電池(電池A)A1〜A35を作製した。なお、セパレータとして、ポリプロピレン製の微多孔性シートを使用した。

【0020】(比較例1)非水電解液の調製においてアルミニウム化合物を添加しなかったこと以外は実施例1〜35と同様にして、リチウム二次電池(比較電池)C1を作製した。

【0021】(比較例2)非水電解液の調製においてアルミニウム化合物を添加せずに、水を400ppm添加したこと以外は実施例1〜35と同様にして、リチウム二次電池(比較電池)C2を作製した。この電池は、特開7-302617号公報に開示されている従来電池に相当する。

【0022】【各電池の高率放電での放電容量】実施例1〜35及び比較例1, 2で作製した各電池を200mAで4.1Vまで充電した後、1000mA(2C相当)で2.75Vまで放電して、各電池の高率放電での放電容量(高率放電容量)を求めた。結果を表1、表2、図1及び図2に示す。図1及び図2はいずれも、縦軸に各電池の高率放電容量(mAh)を、横軸に非水電解液へのアルミニウム化合物の添加量(モル/リットル)をとったグラフである。

【0023】

【表1】

電池	アルミニウム化合物及びその添加量 (モル/リットル)	高率放電容量 (mA h)
A1	AlI ₃	0.0008
A2	AlI ₃	0.001
A3	AlI ₃	0.01
A4	AlI ₃	0.1
A5	AlI ₃	0.15
A6	Al(OH) ₃	0.0008
A7	Al(OH) ₃	0.001
A8	Al(OH) ₃	0.01
A9	Al(OH) ₃	0.1
A10	Al(OH) ₃	0.15
A11	AlF ₃	0.0008
A12	AlF ₃	0.001
A13	AlF ₃	0.01
A14	AlF ₃	0.1
A15	AlF ₃	0.15
A16	Al(PF ₆) ₃	0.0008
A17	Al(PF ₆) ₃	0.001
A18	Al(PF ₆) ₃	0.01
A19	Al(PF ₆) ₃	0.1
A20	Al(PF ₆) ₃	0.15

【0024】

【表2】

電池	アルミニウム化合物及びその添加量 (モル/リットル)	高率放電容量 (mA h)
A21	Al(ClO ₄) ₃	0.0008
A22	Al(ClO ₄) ₃	0.001
A23	Al(ClO ₄) ₃	0.01
A24	Al(ClO ₄) ₃	0.1
A25	Al(ClO ₄) ₃	0.15
A26	Al(BF ₄) ₃	0.0008
A27	Al(BF ₄) ₃	0.001
A28	Al(BF ₄) ₃	0.01
A29	Al(BF ₄) ₃	0.1
A30	Al(BF ₄) ₃	0.15
A31	Al(N(CF ₃ SO ₂) ₂) ₃	0.0008
A32	Al(N(CF ₃ SO ₂) ₂) ₃	0.001
A33	Al(N(CF ₃ SO ₂) ₂) ₃	0.01
A34	Al(N(CF ₃ SO ₂) ₂) ₃	0.1
A35	Al(N(CF ₃ SO ₂) ₂) ₃	0.15
C1	—	480
C2	—	495

【0025】表1、表2、図1及び図2に示すように、電池A1～A35は、比較電池C1、C2に比べて、高率放電容量が大きい。この事実から、非水電解液にアルミニウム化合物を添加することにより、高率放電特性が向上することが分かる。また、電池A1～A35の中でもアルミニウム化合物の添加量が0.001～0.1モル/リットルの電池の高率放電容量が特に大きいことから、電池Aにおける非水電解液へのアルミニウム化合物の添加量は0.001～0.1モル/リットルが好ましいことが分かる。

【0026】(実施例36、37)天然黒鉛(実施例1～35で用いたものと同じもの)98重量部とA1I₃2重量部とを乳鉢中にてらいい混合して、天然黒鉛の粒子表面をA1I₃で被覆した(実施例36)。また、天然黒鉛(実施例1～35で用いたものと同じもの)99.5重量部とA1(OH)₃0.5重量部とを乳鉢中

にててらいい混合して、天然黒鉛の粒子表面をA1(OH)₃で被覆した(実施例37)。非水電解液にアルミニウム化合物を添加せず、且つ負極にアルミニウム化合物で粒子表面を被覆した上記の天然黒鉛を用いたこと以外は実施例1～35と同様にして、リチウム二次電池(電池B)B1、B2を作製した。これらの各電池について先と同じ充放電試験を行い、各電池の高率放電容量を求めたところ、電池B1の高率放電容量は600mAhであり、電池B2の高率放電容量は615mAhであった。これらは比較電池C1、C2のそれらに比べて遙に大きい。この事実から、炭素材料の粒子表面をアルミニウム化合物で被覆することにより、高率放電特性が向上することが分かる。

【0027】〈充放電サイクル特性〉電池A1、A2、A3、A4、A5、B1、B2及び比較電池C1、C2について、200mAで4.1Vまで充電した後、10

00mAで2.75Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電を200サイクル行い、各電池の充放電サイクル特性を調べた。結果を図3及び図4に示す。図3及び図4はいずれも、縦軸に各電池の高率放電容量(mAh)を、横軸に充放電サイクルをとったグラフである。

【0028】図3及び図4より、本発明電池は、比較電池に比べて、充放電サイクル特性が良いことが分かる。

【0029】(実施例38~41)表3に示す重量比の天然黒鉛(実施例1~35で用いたものと同じもの)と AlF_3 とを乳鉢中にてらいい混合して、天然黒鉛の

粒子表面を AlF_3 で被覆した。非水電解液にアルミニウム化合物を添加せず、且つ負極に AlF_3 で粒子表面が被覆された上記の天然黒鉛を用いたこと以外は実施例1~35と同様にして、リチウム二次電池(電池B)B3, B4, B5, B6を作製した。これらの各電池について先と同じ充放電試験を行い、各電池の高率放電容量を求めた。結果を表3に示す。

【0030】

【表3】

電池	天然黒鉛と AlF_3 との混合重量比	皮膜の厚み(Å)	高率放電容量(mAh)
B38	99.95:0.05	0.5	550
B39	99.7:0.8	1	615
B40	97:3	500	610
B41	95:5	1000	550

【0031】表3より、電池Bにおける天然黒鉛の粒子表面を被覆する AlF_3 。皮膜の厚みは、1~500Åが好ましいことが分かる。他のアルミニウム化合物からなる皮膜で被覆する場合も、この範囲の厚みが好ましいことを別途確認した。

【0032】

【発明の効果】本発明により充放電サイクル特性及び高率放電特性の良いリチウム二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】非水電解液へのアルミニウム化合物 Al

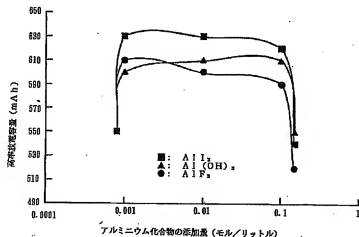
I_3 、 $Al(OH)_3$ 又は AlF_3 の添加量と高率放電容量の関係を示すグラフである。

【図2】非水電解液へのアルミニウム化合物 $Al(PF_6)_3$ 、 $Al(ClO_4)_3$ 、 $Al(BF_4)_3$ 又は $Al(N(CF_3SO_2)_2)_3$ の添加量と高率放電容量の関係を示すグラフである。

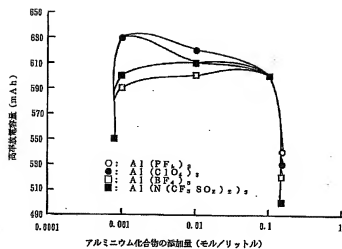
【図3】本発明電池の充放電サイクル特性を示すグラフである。

【図4】本発明電池及び比較電池の充放電サイクル特性を示すグラフである。

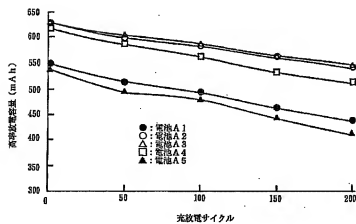
【図1】



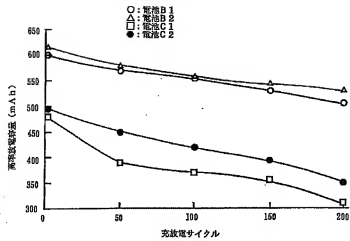
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内